

0-791996

На правах рукописи



Красникова Светлана Сергеевна

**Электролюминесценция новых органических материалов на основе
хелатных комплексов цинка**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Черноголовка-2011

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Каплунов Михаил Гершович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мальцев Евгений Иванович
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
г. Москва

доктор физико-математических наук,
профессор
Копылова Татьяна Николаевна
ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский
государственный университет»

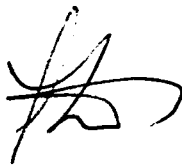
Ведущая организация: Институт высокомолекулярных соединений
РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 1 февраля 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002. 082. 02 при Институте проблем химической
физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область,
проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1, корпус общего назначения ИПХФ
РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем
химической физики РАН

Автореферат разослан *«19 декабря»* 2011г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета**



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000689832

Джабиев Т.С.

Актуальность темы

Исследование электролюминесценции органических материалов - интенсивно развивающаяся в последнее время отрасль знаний, представляющая интерес как для понимания фундаментальных процессов, происходящих в органических твердых телах, так и с точки зрения возможных практических приложений. Интерес к органической электролюминесценции необычайно возрос после того, как в 1987-1990 г были опубликованы данные о тонкопленочных органических светоизлучающих диодах (OLED) на основе низкомолекулярных и полимерных органических материалов, в которых были получены высокие яркости свечения (порядка 1000 кд/м^2) при низких питающих напряжениях (порядка 10 В). Одно из основных направлений практического использования органических электролюминесцентных материалов, на котором уже достигнуты определенные успехи, – создание плоских самосветящихся информационных экранов, призванных заменить ставшие традиционными жидкокристаллические экраны. Большой потенциал органические электролюминесцентные материалы имеют в области энергосберегающих технологий. Источники освещения на основе органических материалов уже превосходят по эффективности лампы накаливания и приближаются к люминесцентным лампам. В связи с этим необычайно актуальна задача поиска и исследования новых органических электролюминесцентных материалов и светоизлучающих устройств на их основе, отличающихся высокой эффективностью и разнообразием цветов свечения.

Одним из основных типов люминесцентных материалов для OLED являются хелатные комплексы металлов. Многие материалы этого типа отличаются высокой эффективностью люминесценции в твердой фазе и одновременно проявляют хорошую электронную проводимость. Наиболее распространенные классы металлокомплексов, используемых в OLED, – производные 8-гидроксихинолинов, бензотиазолов и других гетероциклических соединений. Представляет интерес изучение свойств новых металлокомплексов, содержащих новые лиганды, либо модифицированных путем замены гетероатомов в хелатном цикле и влияния химической модификации молекул таких комплексов на спектральный состав и интенсивность излучения OLED на их основе.

Данная работа выполнена в соответствии с планами НИР ИПХФ РАН. Работа была поддержана грантом РФФИ 03-03-32199 «Создание и исследование новых органических электролюминесцентных материалов». Кроме того, работа частично выполнена в рамках следующих целевых программ: Программа Президиума РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", подпрограмма "Органические и гибридные наноструктурированные материалы для фотоники"; Федеральная целевая научно-

техническая программа “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 гг.”, Государственный контракт № 02.435.11.2010 от 15 июля 2005 г. “Разработка основ технологии производства оптически прозрачных полимерных и композиционных полимерных электролюминесцентных материалов для новых типов эффективных светодиодных устройств”; Федеральная целевая программа “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 г.”, Государственный контракт № 02.523.11.3002-3 от 16 мая 2007 г. “Разработка технологии изготовления низкомолекулярных органических материалов для ОСИД”.

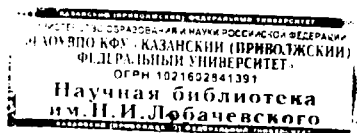
Цель и задачи работы

Целью работы было экспериментальное исследование возможности создания эффективных электролюминесцентных светодиодных устройств различных цветов свечения на основе новых низкомолекулярных органических электролюминесцентных материалов - хелатных комплексов цинка с азометиновыми, хинолиновыми, бензотиазольными и бензоксазольными лигандами. Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие задачи:

изучить спектральные и электролюминесцентные свойства новых низкомолекулярных электропроводящих материалов на основе хелатных комплексов цинка с азометиновыми фрагментами. Установить взаимосвязь между строением молекул комплексов и их спектрами излучения. Исследовать возможность использования новых азометиновых комплексов в качестве матрицы для добавки красителей с целью изменения цвета электролюминесценции.

изучить спектральные и электролюминесцентные свойства новых металлокомплексов с хинолиновыми лигандами, модифицированных путем введения заместителей в хинолиновый фрагмент, либо путем замены атомов кислорода в хелатном цикле на атомы серы.

изучить спектральные и электролюминесцентные свойства нового класса металлокомплексов на основе хинолинов и бензазолов, содержащих в хелатном цикле атомы азота с сульфанильными заместителями. Исследовать влияния состава слоев в электролюминесцентных структурах на спектральный состав излучения.



Научная новизна

В работе впервые получены и исследованы электролюминесцентные светодиодные структуры на основе новых хелатных металлокомплексов с азометиновыми, хинолиновыми и бензозольными лигандами. Показано, что в зависимости от строения молекул металлокомплексов и состава электролюминесцентных структур можно целенаправленно получать светодиоды различных цветов свечения от синего до красного. Впервые изучены свойства нового класса металлокомплексов на основе хинолинов и бензозолов, содержащих в хелатном цикле атомы азота с сульфанильными заместителями. В спектрах электролюминесценции этих материалов обнаружено появление новых полос излучения, связанных с образованием эксиплексов при взаимодействии возбужденных молекул металлокомплексов с молекулами дырочно-транспортного слоя, что позволяет получать светодиоды различных цветов свечения, в том числе белого.

Ряд результатов диссертации включен в содержание трех российских патентов.

Практическая значимость работы

Полученные результаты по исследованию электролюминесцентных свойств новых хелатных металлокомплексов показывают, что ряд изученных материалов могут быть перспективны для создания на их основе органических светоизлучающих диодов. На основе этих материалов созданы экспериментальные светодиодные структуры синего, зеленого и красного цветов свечения, а также структуры белого цвета свечения с высокой яркостью излучения и низким энергопотреблением. Эти материалы могут быть использованы при создании современных оптических систем отображения информации, а также источников освещения на основе технологии OLED.

Личный вклад автора

Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке задач, планировании и подготовке эксперимента. Автором измерены спектры поглощения и фотолюминесценции изученных веществ, приготовлены электролюминесцентные структуры на их основе, измерены вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики структур и их спектры излучения, интерпретированы результаты эксперимента. Вещества, изученные в настоящей работе, были синтезированы И.К.Якушенко, за что автор выражает ему свою благодарность.

Апробация работы

Основные результаты исследований, вошедших в диссертацию, были представлены на российских и международных конференциях:

5th, 6th, 7th and 8th International Conferences on Electronic Processes in Organic Materials (Украина, Киев, 2004, Ялта, 2006, Львов 2008, Ивано-Франковск, 2010); International Conference on new concepts and materials for molecular electronics and nanotechnology (Польша, Познань, 2004); 7th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (Германия, Дрезден, 2008); Симпозиум «Нанопотоника» (Черноголовка 2007, Ялта 2011); Международная конференция "Органическая нанопотоника" (ICON-RUSSIA 2009, С.Петербург, 2009); XIX и XX, XXI Симпозиумы «Современная химическая физика» (Туапсе 2007, 2008, 2009); I Всероссийская школа-конференция «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 2005); XXIV Съезд по спектроскопии (Москва-Троицк 2010); Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Черноголовка 2011).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 9 статьях, 23 тезисах конференций и 3 российских патентах.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 103 ссылки.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы ее цели и задачи, определены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме диссертации. Рассматриваются основные физические принципы органической электролюминесценции, типичные структуры электролюминесцентных устройств, основные типы веществ, применяемых в органических электролюминесцентных устройствах. Особое внимание уделено люминесцентным металлокомплексам.

Глава 2 посвящена описанию методики эксперимента. Схема типичной электролюминесцентной структуры, изученной в настоящей работе, показана на рис.1. Она состоит из нескольких слоев: прозрачного анода из смешанного оксида индия-олова,

дырочно-транспортного слоя, активного светоизлучающего органического слоя и металлического катода.

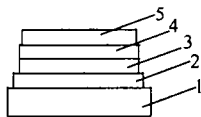


Рис. 1. Схема электролюминесцентной структуры с двумя органическими слоями.

1. Стекла́нная подложка
2. Прозрачный электрод $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO)
3. Дырочно-транспортный слой.
4. Светоизлучающий органический слой
5. Металлический электрод

Для приготовления электролюминесцентных структур использовали стеклянные подложки, покрытые прозрачным проводящим слоем оксида индия-олова $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO). На подложках заранее протравлен рисунок, позволяющий получать 4 независимых светящихся элемента. Размер каждого элемента около 2×2 мм². Перед нанесением органических слоев подложки подвергали тщательной очистке. Очистку проводили в три этапа: кипячение в перекисно-аммиачном растворе, отмывка растворителями в ультразвуковой ванне, травление в кислородной плазме.

В качестве дырочно-транспортных материалов использовали либо олигомер трифениламина РТА, либо хорошо известные производные триариламинов TPD и NPD. Слои РТА наносили методом полива из толуольного раствора на вращающуюся подложку. TPD и NPD наносили методом испарения в вакууме. Светоизлучающие слои всегда готовили методом испарения в вакууме.

Для приготовления тонких пленок органических веществ методом испарения в вакууме использовали разработанную в Лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН установку на базе вакуумного поста ВУП-2К, включающую два резистивных испарителя для органических веществ и систему регулирования температуры испарителей, управляемую компьютером. Точность поддержания заданной температуры не хуже $0,3^\circ\text{C}$. Одновременно система может регулировать температуры двух нагревателей, что позволяет напылять одновременно два вещества в определенном соотношении. Напыление пленок проводилось при базовом давлении $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Температуры испарения веществ были подобраны в ходе специальных экспериментов. Металлический катод наносили методом напыления в вакууме с использованием вакуумного поста ВУП-4 при базовом давлении $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Металлы испаряли методом резистивного нагрева. В качестве металлов для приготовления катодов использовали алюминий, сплав алюминия с кальцием (5%), сплав магния с серебром (10%). В некоторых случаях приготовление электролюминесцентных

структур проводили в инертной атмосфере на установке MBRAUN, включающей перчаточный бокс с установкой для испарения в вакууме. Приготовление образцов в инертной атмосфере удлиняет их срок службы, но практически не влияет на их спектральные свойства.

Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики органических электролюминесцентных структур измеряли одновременно на специальной установке, работающей под управлением компьютера. На образец подавали напряжение от потенциостата ПИ-50, снабженного специальным усилителем выходного напряжения, ток через образец измеряется потенциостатом. Интенсивность излучения измеряется фотомножителем.

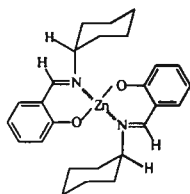
Спектры поглощения плёнок измеряли в области 350-800 нм на спектрометре Ocean Optics PC 1000 в области 350-800 нм и на спектрофотометре Specord M40 в области 200-900 нм. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрометре PC 1000. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовали светодиод с максимумом спектра излучения 370 нм и полушириной около 20 нм. Спектры электролюминесценции (ЭЛ) приготовленных нами структур измеряли в области 350-800 нм на спектрометрах Ocean Optics PC 1000 и QE65000. ИК спектры измеряли для таблеток с KBr на ИК спектрофотометре Specord 751R и на ИК Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX.

Глава 3 включает данные по исследованию новых хелатных комплексов цинка с азометиновыми фрагментами $R_1-N=CH-R_2$. В настоящей работе изучены три новых комплекса этого типа, характеризующихся люминесценцией в синей и зеленой областях спектра:

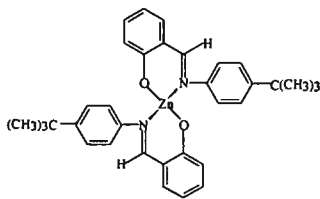
Бис(N-(2-оксибензилиден)циклогексиламин)цинк(II), $Zn(OBCG)_2$

Бис(N-(2-оксибензилиден)-4-трет-бутиланилини)цинк(II), $Zn(OBBA)_2$

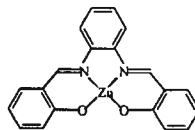
N,N'-бис(оксибензилиден)-1,2-фенилендиаминцинк(II), $Zn(OBPDA)$.



$Zn(OBCG)_2$



$Zn(OBBA)_2$



$Zn(OBPDA)$

В ИК спектрах комплексов присутствуют полосы поглощения в области 1530-1617 и 3022-3086 см^{-1} соответствующие валентным колебаниям кратных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ в ароматических кольцах и азометиновой группе и валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ для атомов водорода при этих связях. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают строение комплексов.

Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) напыленных пленок изученных комплексов изображены на рисунке 2.

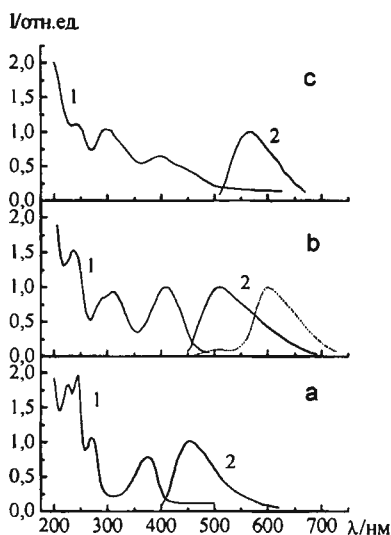


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и фотолюминесценции (2) азометиновых комплексов: а – $\text{Zn}(\text{OBCG})_2$, б – $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ (пунктирная кривая – спектр люминесценции системы $\text{Zn}(\text{OBBA})_2 + 0.5\% \text{NR}$), в – $\text{Zn}(\text{OBPDA})$.

Максимумы полос ФЛ, как и максимум наиболее длинноволновой полосы поглощения смещается в сторону больших длин волн в ряду $\text{Zn}(\text{OBCG})_2$, $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$, $\text{Zn}(\text{OBPDA})$. Таким образом, введение различных заместителей у атомов азота, либо соединение их мостиками позволяет регулировать положение максимумов в спектрах поглощения и люминесценции за счет изменения электронной плотности и длины сопряжения.

Электролюминесцентные устройства на основе азометиновых комплексов излучают видимый свет при приложении электрического напряжения в прямом направлении. Спектры электролюминесценции близки к спектрам фотолюминесценции. На рисунке 3 приведены

типичные для изученных электролюминесцентных структур вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики. Обе характеристики имеют диодный характер – ток резко возрастает, начиная с некоторого порога, при этом яркость приблизительно пропорциональна току.

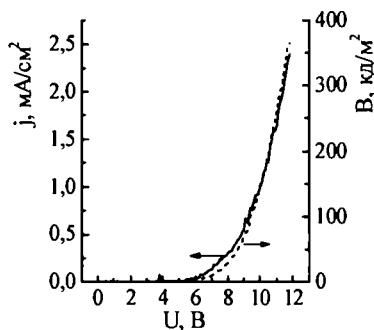


Рис. 3. Вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики электролюминесцентной структуры ITO/PTA/Zn(OBBA)₂/Mg:Ag.

В таблице 1 приведены данные по поглощению, фотолюминесценции и электролюминесценции (ЭЛ) полученных комплексов и устройств на их основе. Здесь же представлены данные по системе Zn(OBBA)₂:NR (см. раздел 4.2). Приведенные в 6 колонке таблицы яркости соответствуют максимально возможным напряжениям, при которых устройства могут устойчиво работать в течение нескольких минут. При более высоких напряжениях происходит быстрое разрушение устройства, вероятно, вследствие перегрева.

Эффективность устройства (колонка 7) определяется как сила света на единицу тока и соответствует максимальным яркостям, приведенным в колонке 6. Яркости и эффективности приведены для устройств, содержащих PTA в качестве слоя переноса дырок и сплав Mg:Ag в качестве катода. Заметим, что полученные эффективности выше, чем для аналогичных комплексов цинка с азометиновыми группами (0.17 кд/А для аналога Zn(OBCG)₂ и Zn(OBBA)₂ и 1.58 кд/А для аналога Zn(OBPPDA)), а для структуры ITO/PTA/Zn(OBBA)₂/Mg:Ag существенно выше, чем для ряда других известных устройств на основе комплексов цинка (1.3-3.23 кд/А).

Таблица. 1. Данные по поглощению, фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) азометиновых комплексов и устройств на их основе.

Комплекс	Цвет	Поглощение $\lambda_{\text{max}} / \text{нм}$	ФЛ, $\lambda_{\text{max}}(\Delta\lambda) / \text{нм}$	ЭЛ, $\lambda_{\text{max}}(\Delta\lambda) / \text{нм}$	Яркость, кд/м ² (при напряжении / В)	Эффективность, кд/А
Zn(OBCG) ₂	Синий	376	453(87)	450(75)	120(8,4)	1,4
Zn(OBBA) ₂	Зеленый	406	510(115)	520(112)	360(12,7)	15
Zn(OBPDA)	Желто-зеленый	387, 450	565(95)	570(100)	360(8,5)	1,7
Zn(OBBA) ₂ +NR	Красный	406; 525	600	600	500(8)	2,5

Для устройств с транспортным слоем РТА и катодом Mg:Ag.

Для получения красного цвета излучения электролюминесцентной структуры на основе азометиновых комплексов мы использовали традиционную схему – добавка красного красителя в матрицу, обладающую собственной зеленой люминесценцией. В качестве зеленой матрицы мы использовали цинковый комплекс Zn(OBBA)₂, а в качестве добавки – краситель нильский красный (NR). Ранее было показано, что в системе Zn(OBBA)₂:NR при небольшом содержании NR (0,1-1,0%) наблюдается красная ФЛ за счет переноса энергии электронного возбуждения от молекул Zn(OBBA)₂ к молекулам NR.

Смешанные пленки Zn(OBBA)₂:NR готовили совместным испарением двух веществ одновременно из двух испарителей. Для получения нужного соотношения компонентов необходимо подобрать правильное соотношение скоростей напыления, что достигается подбором температур испарителей.

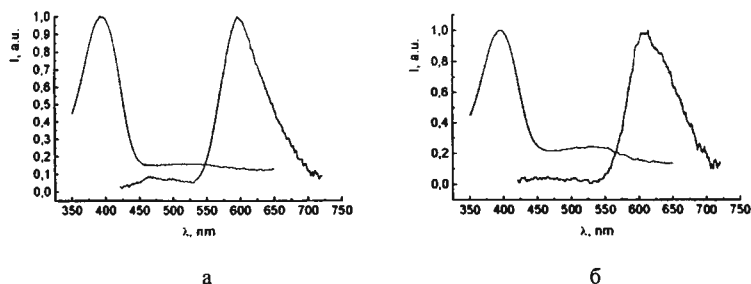


Рис. 4. Спектры поглощения и ФЛ смешанных пленок Zn(OBBA)₂:NR, полученных при температурах испарения: а) $T_{\text{исп}}(\text{Zn(OBBA)}_2)=231^\circ\text{C}$; $T_{\text{исп}}(\text{NR})=120^\circ\text{C}$ б) $T_{\text{исп}}(\text{Zn(OBBA)}_2)=231^\circ\text{C}$; $T_{\text{исп}}(\text{NR})=128^\circ\text{C}$

На рисунке 4. показаны типичные спектры поглощения и ФЛ смешанных пленок Zn(OBBA)₂:NR, полученных при различных соотношениях скоростей напыления. В спектрах

наблюдаются полосы поглощения около 380 и 520 нм и полосы ФЛ около 470 и 600 нм, соответствующие $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ и NR. Рис. 4а соответствует меньшему количеству NR в пленке. При этом наблюдается очень слабая полоса поглощения NR 520 нм и присутствует остаточная ФЛ $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ в области 450-470 нм. Рис. 4б. соответствует большему количеству NR. При этом в поглощении наблюдается более интенсивная полоса при 520-550 нм, относящаяся к NR, а в спектре ФЛ наблюдается только полоса 600 нм, относящаяся к NR, и не наблюдается ФЛ $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$.

Температуры испарения, указанные на рис. 4.б, близки к оптимальным и применялись в дальнейшем при приготовлении электролюминесцентных структур. Структуры готовили с РТА в качестве дырочно-транспортного слоя.

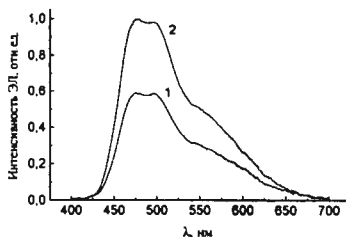


Рис. 5.
ЭЛ образца ITO/PTA/ $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ /Al
ток 10 (1) и 20 (2) mA/cm^2 ,
координаты цветности $x=0.25$; $y=0.37$.

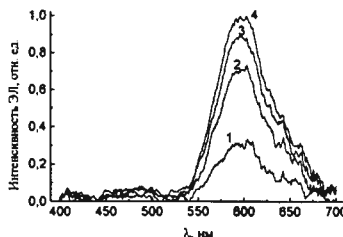


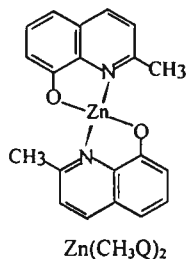
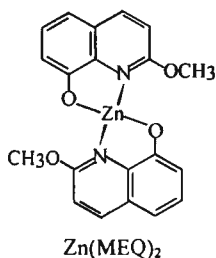
Рис. 6.
ЭЛ образца ITO/PTA/ $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$:NR/Al
ток 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 35 (4) mA/cm^2 ,
координаты цветности $x=0.54$; $y=0.41$.

На рисунке 5 показаны спектры ЭЛ структуры ITO/PTA/ $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ /Al (без NR). Эти спектры содержат полосу излучения в области 470-500 нм, что соответствует синне-зеленому цвету. Таким образом, $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ сам по себе является хорошим электролюминесцентным материалом зеленого цвета свечения.

На рисунке 6 показаны спектры ЭЛ структуры ITO/PTA/ $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$:NR/Al, приготовленной при соотношении скоростей напыления $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$ и NR как на рис. 4б. В спектрах ЭЛ наблюдается только полоса 600 нм, соответствующая NR. Таким образом, система $\text{Zn}(\text{OBBA})_2$:NR является хорошим электролюминесцентным материалом красного цвета свечения.

В главе 4 изложены результаты исследований металлокомплексов с хинолиновыми лигандами, в том числе комплексов цинка с оксихинолиновыми лигандами, содержащими заместители в 2-положении, комплексов цинка, кадмия и галлия с меркаптохинолиновыми лигандами и комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными хинолиновыми лигандами.

В литературе большое количество работ посвящено синтезу и исследованию 5-замещенных 8-гидроксихинолиновых комплексов и очень мало работ по 2-замещенным 8-гидроксихинолиновым. В связи с этим было интересно изучить спектральные свойства двух новых 2-замещенных 8-гидроксихинолинов цинка 8-гидрокси-2-метоксихинолиноват цинка, $Zn(MEQ)_2$ и 8-гидрокси-2-метилхинолиноват цинка, $Zn(CH_3Q)_2$ и измерить параметры электролюминесцентных устройств на их основе.



В ИК-спектрах $Zn(MEQ)_2$ и $Zn(CH_3Q)_2$ присутствуют характерные для хинолиноват полосы поглощения в области 1500-1608 и 3030-3060 см^{-1} , относящиеся к колебаниям двойных связей $C=C$ в хинолине и соответствующим колебаниям валентных связей $C-H$.

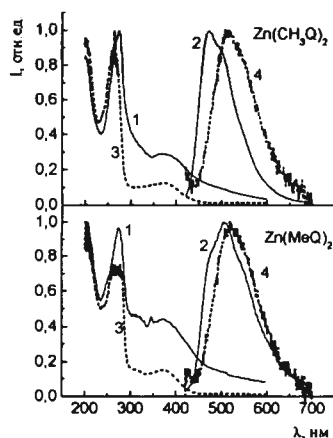
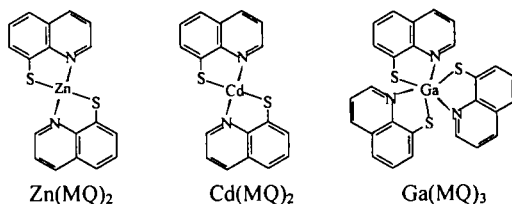


Рис. 7. Спектры поглощения и фотолюминесценции цинковых комплексов с окснохинолиновыми лигандами. 1 – поглощение образца, натертого на кварц, 2 – ФЛ порошка, 3 – поглощение напыленной пленки, 4 – ФЛ напыленной пленки

Электролюминесцентные структуры на основе 2-замещенных хинолинов были приготовлены с использованием TPD в качестве дырочно-транспортного слоя и сплава Mg:Ag в качестве катода. Характеристики приведены в таблице 2. Для структур на основе $\text{Zn}(\text{MeQ})_2$ получена существенно более высокая яркость, чем для аналогичных структур на основе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{Q})_2$. При этом структуры на основе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{Q})_2$ начинают излучать лишь при очень высоких напряжениях (выше 30 В), тогда как для структур на основе $\text{Zn}(\text{MeQ})_2$ порог появления излучения имеет сравнительно небольшую величину 12 В. Вольт-амперная характеристика структуры на основе $\text{Zn}(\text{MeQ})_2$ имеет неправильную форму, свидетельствующую о наличии токов утечки. Несмотря на это, световая эффективность этой структуры (яркость на единицу плотности тока) имеет достаточно большую величину 3,1 кд/А, что сравнимо или даже несколько превышает обычные величины для электролюминесцентных структур на основе AlQ_3 .

Введение заместителей в хинолиновый фрагмент – традиционный метод модификации известных хелатных комплексов на основе хинолинов типа AlQ_3 или ZnQ_2 . Другой возможный метод такой модификации – замена гетероатома в хелатном цикле на другой гетероатом.

Мы изучили свойства комплексов Zn, Cd и Ga с меркаптохинолиновыми лигандами $Zn(MQ)_2$, $Cd(MQ)_2$ и $Ga(MQ)_3$ – аналоги известных гидроксихинолиновых комплексов AlQ_3 и ZnQ_2 , в которых атом кислорода в хелатном цикле заменен атомом серы.



Меркаптохинолиновые комплексы характеризуются фотолюминесценцией в желто-зеленой области спектра: 547 нм для $Zn(MQ)_2$, 550 нм для $Cd(MQ)_2$ и 580 нм для $Ga(MQ)_3$. Однако, квантовые выходы фотолюминесценции этих комплексов невелики, что видно по малой интенсивности спектров ФЛ. Качественно можно сказать, что интенсивность ФЛ падает в ряду $Zn(MQ)_2$, $Cd(MQ)_2$, $Ga(MQ)_3$.

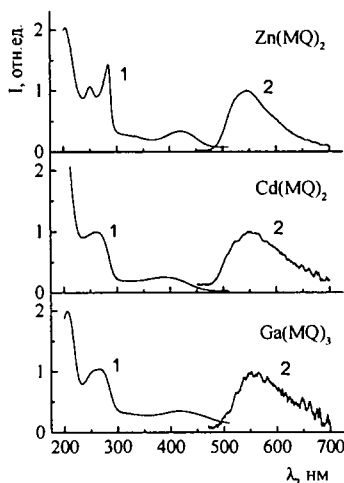


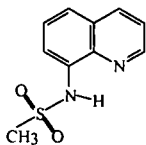
Рис. 8. Спектры поглощения и фотолюминесценции цинковых комплексов с меркаптохинолиновыми лигандами. 1 – поглощение напыленной пленки, 2 – ФЛ порошка

На основе $Zn(MQ)_2$ - вещества с максимальным квантовым выходом ФЛ из изученных меркаптохинолинов было приготовлено электролюминесцентное устройство, которое

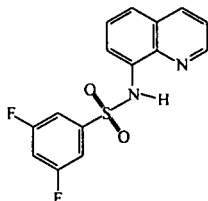
показало невысокую яркость 25 кд/м^2 при напряжении 7 В и низкую световую эффективность 0,1 кд/А.

Представляет интерес изучить возможность замены атома кислорода в хелатных циклах металлокомплексов не только на атомы серы, но и на другие гетероатомы, в частности на атомы азота. Наличие объемных заместителей у атомов азота может существенно повлиять на строение и свойства электролюминесцентного материала.

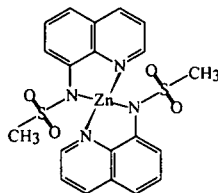
Мы изучили свойства нового класса электролюминесцентных металлокомплексов на основе хинолиновых лигандов, содержащих сульфониламиногруппу в 8-положении. Были изучены лиганды 8-(метилсульфаниламино)хинолин M-SAMQ (I) и 8-(3,5-дифторфенилсульфаниламино)хинолин DFP-SAMQ (II), а также соответствующие им цинковые комплексы бис[8-(метилсульфониламино)хинолин]цинк(III) и бис[8-(дифторфенилсульфониламино)хинолин]цинк (IV).



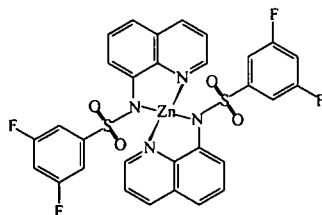
M-SAMQ (I)



DFP-SAMQ (II)



Zn(M-SAMQ)₂ (III)



Zn(DFP-SAMQ)₂ (IV)

В лигандах I, II имеется связь N-H, которой соответствуют полосы колебаний N-H 3295 см^{-1} (I) и 3265 см^{-1} (II) в ИК-спектрах. В комплексах III, IV атом азота сульфониламиновой группы образует координационную связь с атомом цинка, и связь N-H отсутствует, что подтверждается отсутствием полос колебаний N-H в ИК-спектрах комплексов. В ИК-спектрах лигандов и комплексов присутствуют полосы поглощения, связанные с колебаниями хинолиновых колец в области 1600 и 1500 см^{-1} , характерные для 8-гидроксихинолина и его комплексов с цинком и алюминием. Кроме того, присутствуют

полосы, характерные для колебаний сульфогруппы в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и $1120\text{--}1190\text{ см}^{-1}$.

Спектры поглощения и фотолюминесценции порошков изученных соединений в УФ и видимой области представлены на рисунке 9. На рисунке 10 изображены спектры поглощения и фотолюминесценции напыленных пленок комплексов III и IV. Квантовый выход фотолюминесценции порошков комплексов III и IV составляет соответственно 20% и 90%, что сравнимо или превышает квантовый выход широко используемого электролюминесцентного материала Alq₃ 32%.

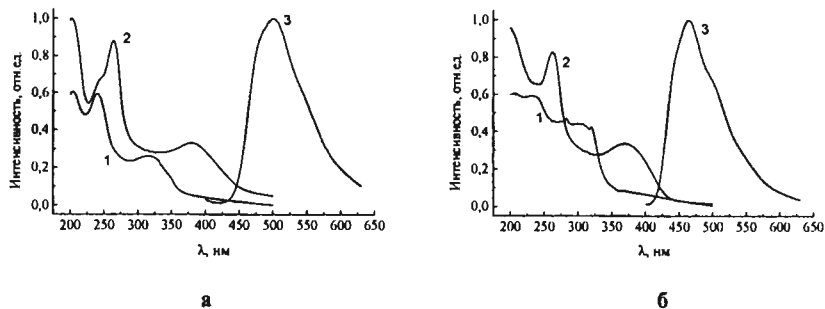


Рис.9. Спектры поглощения (1,2) и фотолюминесценции (3) порошков соединений, I, III (а) и II, IV (б). 1 – лиганды I, II; 2,3 – комплексы III, IV.

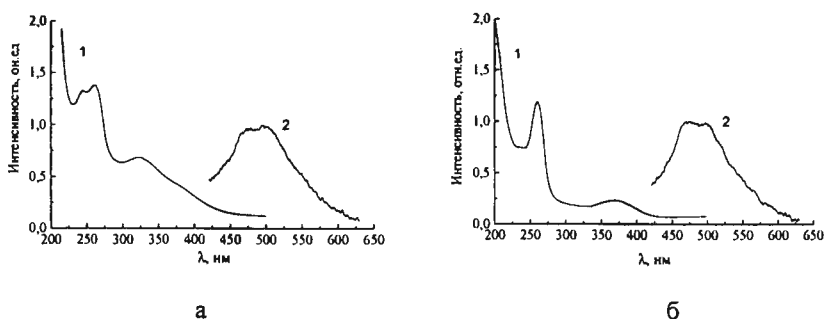


Рис. 10. Спектры поглощения (1) и фотолюминесценции (2) напыленных пленок бис-[(8-метилсульфаниламино)хиолината] цинка (а) и бис-[8-(3,5-дифторфенилсульфаниламино)хиолината] цинка (б)

Таблица. 2. Данные по поглощению, фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) хинолинатных комплексов и устройств на их основе.

Комплекс	Поглощение $\lambda_{\text{max}} / \text{нм}$	ФЛ, $\lambda_{\text{max}}(\Delta\lambda) / \text{нм}$	ЭЛ, $\lambda_{\text{max}}(\Delta\lambda) / \text{нм}$	Яркость, кд/м ² (при напряжении / В)	Эффективность, кд/А
Zn(CH ₃ Q) ₂	374	514(100)		10(50)	0,05
Zn(MEQ) ₂	386	520(100)		140(14,8)	3,1
Zn(MQ) ₂	420	550(100)		25(7,0)	0,1
Zn(DFP-SAMQ) ₂	370	465(90)	560(130)	125(14)	9
Zn(M-SAMQ) ₂	382	500(90)		24(20)	1,2

Наиболее интересные результаты по сульфаниламинокхинолинатам цинка были получены при изучении спектров электролюминесценции устройств на их основе. Известно, что спектры электролюминесценции большинства органических материалов подобны их спектрам ФЛ, это объясняется тем фактом, что уровни энергии, вовлеченные в процессы электролюминесценции и фотолюминесценции одни и те же. Для наших устройств наблюдается противоположная ситуация: спектры ЭЛ значительно отличаются от спектров ФЛ органических компонентов.

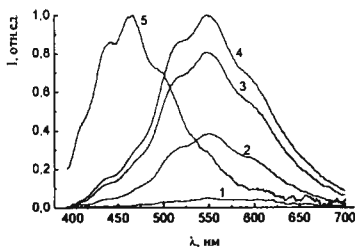


Рис. 11. Спектры ЭЛ и ФЛ структуры ITO/PTA/Zn(DFP-SAMQ)₂/Al:Ca
Спектры ЭЛ измерены при токах: 1 - 6 мА/см², 2 - 10 мА/см², 3 - 20 мА/см², 4 - 30 мА/см². 5 - ФЛ

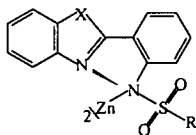
В спектрах ЭЛ структуры ITO/PTA/Zn(DFP-SAMQ)₂/Al:Ca (рис.11) наблюдается широкая полоса в области 500-650 нм, при этом отсутствует излучение в области 450 нм, характерное для ФЛ комплекса Zn(DFP-SAMQ)₂. На рисунке 11 приведен также спектр ФЛ, измеренный для той же структуры, то есть для двухслойной системы PTA/Zn(DFP-SAMQ)₂. В этом спектре наблюдается полоса в области 450 нм, которая может быть отнесена к электронным переходам, свойственным цинковому комплексу (с возможным вкладом фотолюминесценции PTA). Аналогичная полоса наблюдается в спектре ФЛ порошка Zn(DFP-SAMQ)₂. В то время как ФЛ возбуждается в объеме пленки, электролюминесценция возникает на границе раздела дырочно-транспортного и электрон-транспортного слоев.

Дополнительная длинноволновая полоса ЭЛ может возникнуть из-за межмолекулярного взаимодействия на границе раздела, вероятно, формирования эксиплекса комплекса с участием возбужденных состояний между молекулами $Zn(DFP-SAMQ)_2$ и ПТА.

Глава 5 посвящена исследованию комплексов цинка с бензотиазолами и бензоксазолами. Комплексы на основе гидроксизамещенных 2-фенилбензазолов применяются как эффективные материалы для электронотранспортных слоев класса хелатных комплексов металлов – алюминия, цинка, бериллия, - с гетероциклическими лигандами наряду с гидроксизамещенными хинолинами. Среди них наиболее известны цинк бис (2-(2-гидроксифенил) бензоксазолат), $Zn(BOX)_2$ и цинк бис (2-(2-гидроксифенил) бензотиазолат), $Zn(BTZ)_2$.

Представляет интерес замена атомов кислорода в хелатном цикле на атом азота в виде сульфониламинного фрагмента, подобно тому, как это было сделано для хинолиновых комплексов (см. раздел 3).. Лиганды и металлокомплексы с сульфониламинными заместителями могут быть более стабильны благодаря дополнительному координированию атома металла с кислородом сульфонового фрагмента. По химической природе они также более устойчивы к окислению и гидролизу.

В данной работе впервые представлен новый класс комплексов цинка на основе сульфониламинозамещенных 2-фенилбензазолов. Были изучены 7 лигандов, отличающихся заместителями у сульфогруппы и соответствующие им комплексы общего вида.



(1-7)

где X – атом кислорода или серы, R – различные радикалы:

(1) – $X=O$, $R=-C_6H_4CH_3$; (2) – $Zn(DFP-SBTZ)_2$, $X=S$, $R=-C_6H_3F_2$ (3,5-дифторфенил); (3) – $X=S$, $R=-C_6H_4CH_3$; (4) – $X=S$, $R=-C_{10}H_7$ (2-нафтил); (5) – $X=S$, $R=-C_6H_5$; (6) – $X=S$, $R=-C_6H_4OC_{15}H_{31}$; (7) – $Zn(M-SBTZ)_2$, $X=S$, $R=-CH_3$.

В отличие от хинолиновых лигандов, лиганды на основе 2-фенилбензазолов, характеризуются интенсивной фотолюминесценцией в области 500-550 нм. При переходе от лиганда к комплексу длина волны ФЛ смещается в коротковолновую область. Все комплексы характеризуются длинноволновой полосой поглощения с максимумом около 390 нм, а также сравнительно узкой (полуширина 50-60 нм) полосой фотолюминесценции, максимум которой смещается от 430 нм для (1) до 463 нм для (7).

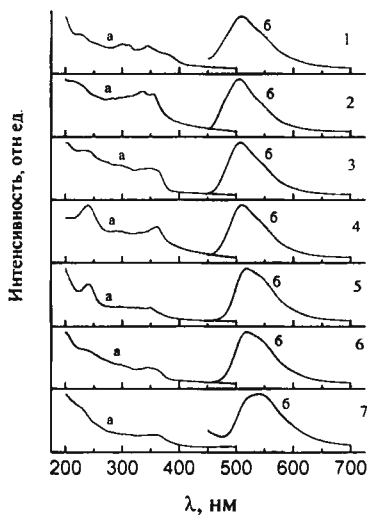


Рис.12.

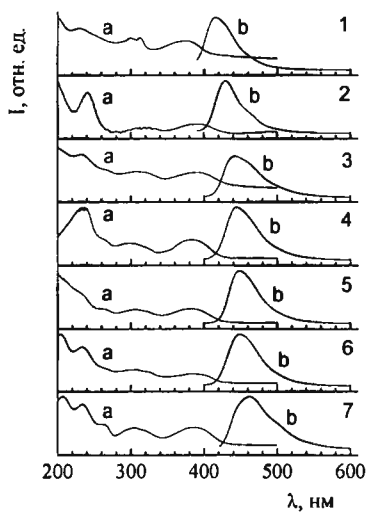
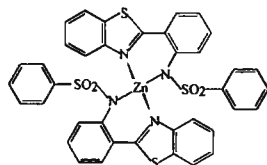


Рис.13.

Спектры поглощения (а) и фотолуминесценции (б) при $\lambda_{\text{возб}}=370$ нм лигандов - производных бензоксазола и бензотиазола (рис. 12) и комплексов цинка с производными бензоксазола и бензотиазола (рис. 13): 1 – X=O, R=C₆H₄CH₃; 2 – X=S, R=C₆H₃F₂ (3,5-дифторфенил); 3 – X=S, R=C₆H₄CH₃; 4 – X=S, R=C₁₀H₇ (2-нафтил); 5 – X=S, R=C₆H₅; 6 – X=S, R=C₆H₄OC₁₅H₃₁; 7 – X=S, R=CH₃.

Для ряда комплексов и лигандов были оценены квантовые выходы ФЛ для порошков. Наибольшим квантовым выходом обладает комплекс 5 с X=S, R=C₆H₅ : цинк (II) бис[2-(фенилсульфанилмино)фенилбензотиазол] Zn(PSA-BTZ)₂. Для этого комплекса были получены электролюминесцентные устройства и изучены их свойства.



Zn(PSA-BTZ)₂

Для изучения электролюминесцентных свойств Zn(PSA-BTZ)₂ были приготовлены электролюминесцентные структуры с применением NPD или РТА в качестве дырочно-транспортного слоя и сплава Al:Са в качестве металлического катода.

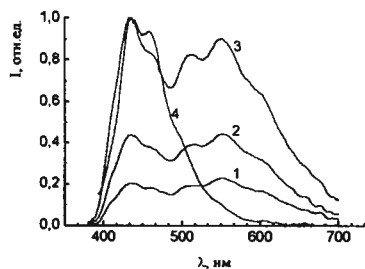


Рис. 14. Спектры ЭЛ и ФЛ структуры

ITO/NPD/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca

Спектры ЭЛ измерены при токах:

1 - 6 мА/см², 2 - 10 мА/см², 3 - 20 мА/см²,

4 – спектр ФЛ. Для спектра 4 координаты
цветности $x=0.30$; $y=0.34$

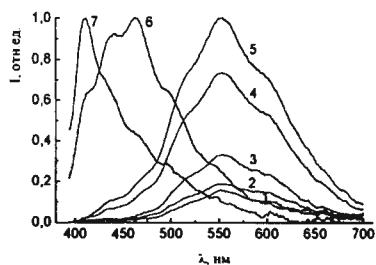


Рис. 15. Спектры ЭЛ и ФЛ структуры

ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca

Спектры ЭЛ измерены при токах:

1 - 4 мА/см², 2 - 0.6 мА/см², 3 - 10 мА/см²,

4 - 20 мА/см², 5 - 30 мА/см², 6 – спектр ФЛ
7 – спектр ФЛ пленки РТА

На рисунке 14 изображены типичные спектры ЭЛ структуры ITO/NPD/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca. Там же изображен спектр ФЛ этой структуры, полученный при возбуждении светодиодом $\lambda_{\text{св}}=370$ нм от всей многослойной структуры. Видно, что подобно спектрам структур на основе аминокинолинового комплекса Zn(DFP-SAMQ)₂ спектры ФЛ и ЭЛ существенно различаются. Полоса ФЛ имеет максимум в области 440-460 нм и сравнительно небольшую полуширину 70-80 нм, что соответствует спектру ФЛ комплекса Zn(PSA-BTZ)₂, показанному на рис. 13 (возможен небольшой вклад ФЛ от NPD). В спектрах ЭЛ, кроме полосы собственного излучения Zn(PSA-BTZ)₂, присутствует дополнительная широкая полоса в области 500-600 нм, связанная с образованием эксиплекса между Zn(PSA-BTZ)₂ и NPD. Объяснение этого явления, как и в случае аминокинолинового комплекса Zn(DFP-SAMQ)₂, может быть следующее. Спектр ФЛ представляет собой сумму спектров ФЛ люминесцентного и транспортного слоев Zn(PSA-BTZ)₂ и NPD и образуется в объеме этих слоев. Спектр ЭЛ образуется в результате рекомбинации электронов и дырок на границе люминесцентного и транспортного слоев. При этом могут образовываться как обычные экситоны (электрон и дырка локализованы на молекуле Zn(PSA-BTZ)₂), так и эксиплексы (электрон на Zn(PSA-BTZ)₂, дырка на NPD). В первом случае спектр ЭЛ совпадает со спектром ФЛ около 450 нм, во втором случае спектр ЭЛ лежит в более длинноволновой области.

Собственная полоса 450 нм в спектре ЭЛ структуры NPD/Zn(PSA-BTZ)₂ имеет такую же интенсивность, как и эксиплексная полоса. В результате ЭЛ визуально выглядит почти белой, координаты цветности составляют около $x=0.30$; $y=0.34$, что близко к чисто белому цвету ($x=0.33$; $y=0.33$).

На рисунке 15 изображены типичные спектры ЭЛ структуры ИТО/ПТА/ $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2/\text{Al:Ca}$. Там же изображен спектр ФЛ этой структуры. Видно, что экситонная полоса 450 нм в спектрах ЭЛ практически отсутствует, спектр ЭЛ в основном определяется широкой эксиплексной полосой в области 500-600 нм. Излучение визуально выглядит зеленым. Таким образом, соотношение между экситонной и эксиплексной ЭЛ определяется также природой дырочно-транспортного слоя.

Следует заметить, что как NPD, так и ПТА являются производными триариламина. Возможно, наличие аминного азота в этих молекулах благоприятствует образованию эксиплексов. Заметим, что описанные в литературе системы с эксиплексными спектрами ЭЛ содержат NPD в качестве дырочно-транспортного слоя. С другой стороны, наличие в изученных нами комплексах атомов азота в составе аминогруппы с сульфанильным заместителем, по-видимому, также необходимо для образования эксиплексов. Действительно, в спектрах ЭЛ кислородных аналогов этих комплексов (8-гидроксифениламинах и 2-гидроксифенилбензолах) эксиплексные спектры не наблюдаются даже при использовании в качестве дырочно-транспортного слоя трифениламина (TPD, NPD и т.д.), и спектры электролюминесценции совпадают со спектрами фотолуминесценции.

В связи с вышеизложенным, представляет интерес изучить спектры электролюминесценции структур на основе комплексов с аминоксодержащими лигандами, в которых дырочно-транспортный слой не содержит аминопроводных. В качестве таких материалов мы использовали полиэтилендиокситиофен, допированный полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS), вовсе не содержащий азота, а также производное карбазола CBP.

PEDOT:PSS известен как дырочно-инжектирующий материал, который рекомендуется использовать совместно с дырочно-транспортными слоями. Мы приготовили ЭЛ структуру ИТО/PEDOT:PSS/ $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2/\text{Al:Ca}$, в которой PEDOT:PSS заменяет дырочно-транспортный слой. Спектр электролюминесценции структуры ИТО/PEDOT:PSS/ $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2/\text{Al:Ca}$ показан на рис.16 (кривая 1). Видно, что в спектре присутствует максимум в области 450-460 нм, что близко к спектру фотолуминесценции $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2$. Широкая эксиплексная полоса с максимумом в области 550 нм отсутствует.

Мы также приготовили ЭЛ структуру ИТО/ПТА/NPD/CBP/ $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2/\text{Al:Ca}$, в которой производное карбазола CBP образует промежуточный слой, разделяющий NPD и $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2$. В спектре излучения этой структуры также отсутствует эксиплексная полоса, присутствует только собственная полоса люминесценции $\text{Zn}(\text{PSA-BTZ})_2$.

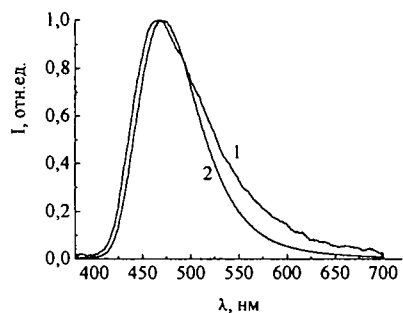


Рис.16. Спектр ЭЛ структуры ITO/PEDOT:PSS/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca (1) и ITO/PTA/NPD/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca (2)

Таким образом, подтверждается вывод о том, что в рассматриваемых системах экзиплекные спектры электролюминесценции возникают при наличии аминопроизводных как в люминесцентном, так и в дырочно-транспортных слоях.

Выводы

1. Выполнено экспериментальное исследование новых низкомолекулярных органических электролюминесцентных материалов на основе хелатных комплексов цинка с азометиновыми, хинолиновыми, бензотиазольными и бензоксазольными лигандами. Показано, что на основе ряда изученных комплексов могут быть созданы эффективные электролюминесцентные светодиодные устройства различных цветов свечения.
2. Установлена взаимосвязь между строением молекул цинковых комплексов с азометиновыми фрагментами и их спектрами фото- и электролюминесценции. Показана возможность использования новых азометиновых комплексов в качестве матрицы для добавки красителей с целью изменения цвета электролюминесценции за счет переноса энергии электронного возбуждения с молекул комплекса на молекулы красителя. Приготовлены электролюминесцентные устройства синего, зеленого и красного цветов свечения на основе таких комплексов.
3. Показано, что введение алкильных и алкилокси- заместителей в хинолиновые лиганды комплексов цинка на основе 8-гидроксихинолина приводит к небольшим сдвигам максимумов полос в спектрах излучения. Установлено, что замена атомов кислорода в хелатном цикле таких комплексов на атомы серы приводит к образованию материалов с небольшой эффективностью люминесценции.
4. Изучены свойства нового класса металлокомплексов на основе хинолинов и бензазолов, содержащих в хелатном цикле атомы азота с сульфанильными заместителями. Показано, что наличие атомов азота в хелатном цикле существенно влияет на спектральные свойства электролюминесцентных устройств на основе этих комплексов. Исследовано влияние состава слоев в электролюминесцентных устройствах на спектральный состав излучения. Установлено, что в спектрах электролюминесценции этих материалов, кроме собственных полос люминесценции цинкового комплекса, присутствуют новые интенсивные полосы излучения, которые могут быть связаны с образованием эксиплексов при взаимодействии возбужденных молекул металлокомплекса с молекулами производных триариламинов в дырочно-транспортном слое. Показано, что эксиплексные полосы отсутствуют, если молекулы дырочно-транспортного материала не являются производными триариламинов.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

Статьи и патенты

1. М.Г. Каплунов, И.К. Якущенко, **С.С. Красникова**, С.Н. Шамаев, А.П. Пивоваров, О.Н. Ефимов. Новые электролюминесцентные материалы на основе хелатных комплексов цинка.// Изв. АН. Сер. хим. - 2004. - №10. - С.2056-2059.
2. Каплунов М.Г., Якущенко И. К., **Красникова С. С.**, Пивоваров А.П., Балашова И.О. Электролюминесцентные материалы на основе новых металлокомплексов для органических светодиодов.// Химия высоких энергий. - 2008. - т.42. №4 (приложение). - С.64-66.
3. Якущенко, М. Г. Каплунов, **С. С. Красникова**, О. С. Рощупкина, А. П. Пивоваров. Новый класс электролюминесцентных металлокомплексов на основе хинолиновых лигандов, содержащих сульфаниламиногруппу.// Коорд. Химия. - 2009. - т.35. №3. - С. 316-320.
4. M.G.Kaplunov, **S.S.Krasnikova**, I.K.Yakushchenko, O.N.Ermakov, S.A.Stakharny. New organic electroluminescent materials.// Materials Science-Poland. - 2004. - v.22. No4. - С.571-577.
5. M.G.Kaplunov, **S.S.Krasnikova**, I.K.Yakushchenko, S.N.Shamaev, A.P.Pivovarov, O.N.Efimov, O.N.Ermakov, S.A.Stakharny. New organic electroluminescent materials.// Mol.Cryst. & Liq.Cryst. - 2005. - V. 426. - С. 287-293.
6. **S. S. Krasnikova**, I. K. Yakushchenko, S. N. Shamaev, M. G. Kaplunov. New Organic Electroluminescent Materials Based on Chelate Metal Complexes.// Mol. Cryst. & Liq. Cryst. - 2007. - V. 468. - С. 87/[439]-93/[445].
7. M. G. Kaplunov, I. K. Yakushchenko, **S. S. Krasnikova**, A. P. Pivovarov. Electroluminescent Devices Based on Novel Zinc Complexes of Sulphonylamino Substituted Heterocycles.// Mol. Cryst. & Liq. Cryst. - 2008. - V. 497. - С. 211/ [543]-217/[549].
8. **S. S. Krasnikova**, M. G. Kaplunov, and I. K. Yakushchenko. Exciplex Electroluminescence Spectra of Organic Light Emitting Diodes Based on Zinc Complexes with Sulfonylamino Substituted Ligands.// High Energy Chemistry. - 2009. - V. 43. No.7. - С. 536-539.
9. M. G. Kaplunov, **S. S. Krasnikova**, I. O. Balashova and I. K. Yakushchenko. Exciplex Electroluminescence Spectra of the New Organic Materials Based on Zinc Complexes Sulphonylamino-Substituted Ligands. Mol. Cryst. & Liq. Cryst. - 2011. - V. 535. - С. 212-219.
10. И.К.Якущенко, М.Г.Каплунов, **С.С.Красникова**, О.Н.Ефимов, Электролюминесцентный материал, содержащий органическое люминесцентное вещество.// Патент РФ N 2265040 от 27.11.2005

11. И.К.Якущенко, М.Г.Каплунов, **С.С.Красникова**. Электролюминесцентный материал, содержащий органическое люминесцентное вещество.// Патент РФ №2310676 от 20.11.2007
12. И.К.Якущенко, М.Г.Каплунов, **С.С.Красникова**. Электролюминесцентный материал, содержащий органическое люминесцентное вещество.// Патент РФ №2368641 от 27.09.2009

Тезисы докладов на конференциях

1. M.G.Kaplunov, **S.S.Krasnikova**, I.K.Yakushchenko, S.N.Shamaev, A.P.Pivovarov, O.N.Efimov, O.N.Ermakov, S.A.Stakharny. New organic electroluminescent materials.// 5th International conference "Electronic Processes in Organic Materials". Kyiv, Ukraine, May 24-29, 2004: book of abstr. - Kyiv, Ukraine. - 2004. - p. 158-159.
2. **S.S.Krasnikova**, I.K.Yakushchenko, S.N.Shamaev, M.G.Kaplunov, New organic electroluminescent materials based on chekate metal complexes.// 6th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials". Gurzuf, Ukraine, September 25-29, 2006: book of abstr. - Gurzuf, Ukraine. - 2006. - p. 173.
3. Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., **Krasnikova S.S.**, Pivovarov A.P. Balashova I.O. Electroluminescent materials based on new metal complexes for organic light-emitting diodes.// 7th International Conference on "Electronic Processes in Organic Materials". Lviv, Ukraine, May 26-30, 2008: book of abstr. - Lviv, Ukraine. - 2008. - p. 167-168.
4. **Krasnikova S.S.**, Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Pivovarov A.P. Electroluminescent devices based on novel zinc complexes of sulphonylamino substituted heterocycles.// 7th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials". Lviv, Ukraine, May 26-30, 2008: book of abstr. - Lviv, Ukraine. - 2008. - p. 177.
5. Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G., **Krasnikova S.S.**, Roshchupkina O.S. Zinc complexes of sulphonylamino substituted heterocycles as novel charge transporting materials for OLEDs.// 7th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials". Lviv, Ukraine, May 26-30, 2008: book of abstr. - Lviv, Ukraine. - 2008. - p. 177-179.
6. M.G.Kaplunov, **S.S.Krasnikova**, I.K.Yakushchenko, O.N.Ermakov, S.A.Stakharny. New organic electroluminescent materials.// International Conference "New concepts and materials for molecular electronics and nanotechnology". Poznan, Poland, September 11-15, 2004: book of abstr. - Poznan, Poland. - 2004. - p. 44.
7. Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G., **Krasnikova S.S.**, Pivovarov A.P. Zinc and cadmium complexes of sulphonylamino substituted heterocycles – a new class of materials for OLEDs.// 7th International Conference on "Electroluminescence of Molecular Materials and Related

- Phenomena (ICEL-7)". Dresden, Germany, September 2-6, 2008: book of abstr. - Dresden, Germany. - p. 160.
8. Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., **Krasnikova S.S.**, Pivovarov A.P. Balashova I.O. Electroluminescent materials for organic light-emitting diodes based on new chelate metal complexes.// 7th International Conference on "Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (ICEL-7)". Dresden, Germany, September 2-6, 2008: book of abstr. - Dresden, Germany. - P. 172.
 9. С.С. Красникова, М.Г. Каплунов, И.К. Якущенко, С.Н.Шамаев, О.Н.Ефимов, А.П.Пивоваров. Новые электролюминесцентные материалы на основе хелатных комплексов цинка.// XV Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 18-29 сентября 2003 г. : тезисы докл. – Туапсе, 2003.- с. 105-106.
 10. М.Г.Каплунов, И.К.Якущенко, **С.С.Красникова**, И.О.Балашова. Органические электролюминесцентные диоды на основе новых материалов.// Симпозиум "Нанопотоника". Черноголовка, 18-22 сентября 2007г.: тезисы докл. – Черноголовка, 2007. - с.85
 11. **С.С.Красникова**, М.Г.Каплунов, И.К.Якущенко, Пивоваров А.П. Новые органические электролюминесцентные материалы на основе металлокомплексов.// Симпозиум "Нанопотоника". Черноголовка, 18-22 сентября 2007г.: тезисы докл. – Черноголовка, 2007. - с.97
 12. И.К.Якущенко, **С.С.Красникова**, М.Г.Каплунов. Новые металлокомплексы на основе сульфаниламинозамещенных ароматических гетероциклов как люминесцентные и электрон-транспортные материалы для органических светодиодов.// Симпозиум "Нанопотоника". Черноголовка, 18-22 сентября 2007г.: тезисы докл. – Черноголовка, 2007. - с.177
 13. **С.С.Красникова**, Г.А.Красочка, М.Г.Каплунов, И.К.Якущенко, А.П.Пивоваров. Новые органические электролюминесцентные материалы.// XIX Симпозиум "Современная химическая физика". Туапсе, 22 сентября-3 октября 2007г.: тезисы докл. – Туапсе, 2007. - с.111
 14. Каплунов М.Г., Якущенко И. К., **Красникова С. С.**, Красочка Г.А., Пивоваров А.П. Электролюминесцентные устройства на основе новых цинковых комплексов с сульфанил-замещенными гетероциклами.// XX Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 15-26 сентября 2008 г.: тезисы докл. – Туапсе, 2008. - с.61.
 15. **С.С. Красникова**, М.Г. Каплунов, И.К. Якущенко, А.А. Стахарный. Новые материалы для органических электролюминесцентных диодов.// I Всероссийская школа-конференция "Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в

области химии и инновационная деятельность”. Иваново, 26-29 сентября 2005 г.: тезисы докл. – Иваново, 2005. - с.124-125.

16. **Красникова С. С.**, Каплунов М.Г., Якущенко И. К., Новые электролюминесцентные материалы на основе металлокомплексов.// XX Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 15-26 сентября 2008 г.: тезисы докл. – Туапсе, 2008. - с.67.
17. **S.S.Krasnikova**, M.G.Kaplunov, I.K.Yakushchenko. Exiplex Electroluminescence Spectra in the Organic Light-Emitting Diodes Based on Sulphanylamino Zinc Complexes.// International conference “Organic nano photonics (ICON-RUSSIA 2009)”. St.Petersburg, Russia, June 21-28, 2009: book of abstr. – St. Petersburg, Russia. – 2009. - p.67.
18. **Красникова С.С.**, Каплунов М.Г., Якущенко И.К.. Exciplex. Электролюминесцентные материалы на основе хинолиновых лигандов, содержащих сульфониламиногруппу.// XXI Симпозиум «Современная химическая физика» г. Туапсе, 25 сентября - 6 октября 2009 г.: тезисы докл. – Туапсе, 2009. - с.65.
19. М.Г. Каплунов, С.С. **Красникова**, И.К. Якущенко. Эксиплексные спектры электролюминесценции в новых органических электролюминесцентных материалах на основе комплексов цинка с сульфаниламиносодержащими лигандами.// XXIV Съезд по спектроскопии. “ Молодежная школа по оптике и спектроскопии”. Москва - Троицк , 28 февраля - 5 марта 2010 г.: тезисы докл. – Троицк, 2010. - с.424-425.
20. Kaplunov M.G., **Krasnikova S.S.**, Yakushchenko I.K., Balashova I.O. Exiplex electroluminescence spectra of the new organic materials based on zinc complexes of sulphanylamino-substituted ligands.//8th International Conference “ Electronic Processes in Organic Materials”. Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 17-22, 2010: book of abstr. - Ivano-Frankivsk, Ukraine. - 2010. - p. 262-263.
21. М.Г. Каплунов, С.С. **Красникова**, И.О.Балашова, Н.Л.Сермакешева, И.К. Якущенко. Эксиплексные спектры электро- и фотолюминесценции в новых органических материалах на основе цинковых комплексов с сульфаниламинозамещенными лигандами.// Всероссийская конференция “Фотоника органических и гибридных наноструктур”. Черноголовка, 5-9 сентября 2011 г.: тезисы докл. – Черноголовка. - 2011. - с.71.
22. **С.С. Красникова**, М.Г. Каплунов, С.Л.Никитенко, И.К. Якущенко. Эксиплексные спектры электролюминесценции в новых органических материалах на основе цинковых комплексов с сульфаниламинозамещенными бензотиазолами и хинолинами.// Всероссийская конференция “Фотоника органических и гибридных наноструктур”. Черноголовка, 5-9 сентября 2011 г.: тезисы докл. – Черноголовка. -2011. - с.84.

23. **С.С. Красникова**, М.Г. Каплунов, С.Л.Никитенко, И.К. Якущенко. Эксиплексные спектры электролюминесценции и фотолюминесценции новых органических материалов на основе цинковых комплексов с сульфаниламинозамещенными лигандами.// Международный симпозиум “Нанопотоника - 2011”. Кацивели (Крым), Украина 3-8 октября 2011 г.: тезисы докл. – Кацивели (Крым), Украина. - 2011. – С-14.

Для заметок

Заказ № 317-й/11/2011 Подписано в печать 29.11.2011 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,5



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

